Untersuchungen über die spezifische Wärme mancher Metalle bei tiefen Temperaturen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Silvia Cristescu geb. Busuioc

aus Pietrosani-Vlasca (Rumänien)

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juli 1932

Tag der Promotion: 9. Mai 1934

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1934

345

Referenten: Prof. Dr. W. Nernst
Prof. Dr. M. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“,
Abteilung B. Band 25, Seite 273—282. 1934.
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig.

In der vorliegenden Arbeit wurden die spezifischen Wärmen einiger Metalle bis herab zu etwa 10° abs. aus folgenden beiden Gesichtspunkten heraus untersucht.

Erstens war es von Interesse, Aussagen darüber zu erhalten, ob sich im Gebiet der tiefsten Temperaturen der Einfluss der spezifischen Wärme des Elektronengases im Metall nachweisen lässt. Wie wir nämlich früher bemerkt hatten[1]), ist Aussicht vorhanden, dass bei sehr tiefen Temperaturen der Elektronenanteil der spezifischen Wärme in die Grössenordnung des von den Gitterschwingungen herrührenden, schneller abfallenden Anteils gelangt. Am günstigsten liegen die Verhältnisse naturgemäss bei einem Metall mit einer hohen charakteristischen Temperatur. Wir wählten Beryllium, dessen charakteristische Temperatur nach den vorläufigen Messungen von RUHEMANN und SIMON[2]) etwa 1000° beträgt.

Zweitens sollten die Untersuchungen über Quantensprünge in festen Körpern[3]) fortgesetzt werden. Da graues Zinn, Silicium und höchst wahrscheinlich auch Diamant derartige Quantensprünge zeigen, lag es nahe, das in derselben Spalte des periodischen Systems stehende und ebenfalls Diamantstruktur aufweisende Germanium zu untersuchen. Ferner wurden auch die spezifischen Wärmen des Hafniums, die aus verschiedenen Gründen von Interesse schienen, bestimmt.

---

[1]) F. SIMON, Z. Elektrochem. **34**, 528. 1928. [2]) F. SIMON und M. RUHEMANN, Z. physikal. Ch. **129**, 321. 1927. [3]) Siehe den zusammenfassenden Bericht von F. SIMON, Erg. exakt. Naturw. **9**, 253 bis 262. 1930.

Beschreibung der Apparatur.

Die Apparatur war im wesentlichen nach den gleichen Gesichtspunkten gebaut, wie die in den früheren Arbeiten verwendeten. Es wurde bei der Konstruktion besondere Rücksicht darauf genommen, dass es sich um die Messungen besonders kleiner Wärmekapazitäten handelte (beim Beryllium wegen der sehr hohen charakteristischen Temperatur, beim Germanium und Hafnium wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen).

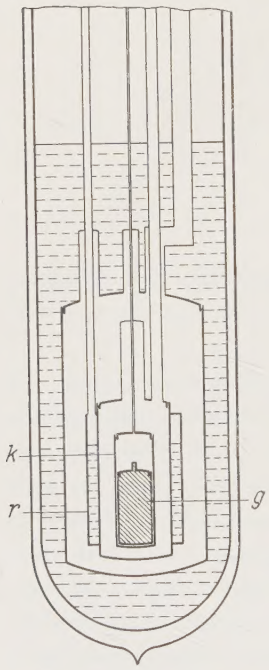

Fig. 1.

In Fig. 1 ist der auf tiefer Temperatur befindliche Teil des Apparates wiedergegeben, aus der alles Wesentliche ersichtlich ist. Das Calorimeter k bestand aus einem Kupferbecher von 60 mm Länge, 20 mm Durchmesser und 0·1 mm Wandstärke. Auf ihm war sowohl die Heizwicklung als auch ein Platinthermometer aufgewickelt, die mit einer dünnen Aluminiumfolie umschlossen waren. Die Temperaturen wurden von der Temperatur der flüssigen Luft an aufwärts mit dem Platinwiderstandsthermometer gemessen, bei tieferen Temperaturen gas-thermometrisch. Im Falle des Berylliums und Germaniums diente als Gasthermometerraum der von der Substanz freie Teil des Calorimetergefässes. Das als feines Pulver vorliegende Hafnium wurde, wie in der Figur ersichtlich, in eine dünnwandige Kupferhülse (g) eingeschlossen, um störende Adsorptionseffekte zu vermeiden. Die Druckmessung erfolgte mit einer der Henningschen sehr ähnlichen Anordnung, wie sie bei Mendelssohn[1]) näher beschrieben worden ist. Das Gasthermometer wurde mit einem Heliumdruck von etwa 20 cm Hg beim Siedepunkt des Wasserstoffes gefüllt. Dem entspricht eine Empfindlichkeit von etwa 0·02°. Doppelmessungen mit beiden Thermometern im Gebiete der flüssigen Luft ergaben übereinstimmende Werte.

Um die Temperatur des Wasserstofftripelpunktes noch merklich unterschreiten zu können, wurde von der von Simon und Lange[2]) angewandten Methode Gebrauch gemacht, die darin besteht, dass eine

[1]) K. Mendelssohn, Z. Physik **73**, 495. 1931. [2]) F. Simon und F. Lange, Z. Physik **15**, 312. 1923.

geringe Menge Wasserstoffes in den isolierten Teil des Apparates hineinkondensiert und dann scharf abgepumpt wird. In der ursprünglichen Anordnung wurde der Wasserstoff direkt in das Calorimeter hineinkondensiert. Dies war bei der grossen Kapazität der damals untersuchten Substanzen unbedenklich und hatte neben dem Vorteil der Einfachheit noch den, dass eine Abkühlung des Calorimeters ohne Ausgleichsgas erfolgen konnte. Da damals als Ausgleichsgas noch kein Helium zur Verfügung stand (Wasserstoff kann bei diesen Temperaturen nicht weit genug entfernt werden), war dies zur Erzielung eines guten Vakuums nötig. Bei den vorliegenden äusserst kleinen Kapazitäten hätte aber der zurückbleibende Teil des festen Wasserstoffes die Messgenauigkeit erheblich beeinträchtigt. Da jetzt Helium als Ausgleichsgas verwendet werden konnte, wurde, wie dies schon von Clusius und Harteck[1]) beschrieben worden ist, zur Aufnahme des festen Wasserstoffes ein besonderer Behälter r vorgesehen.

Für jede Messung, die sich jeweils aus mehreren Messreihen zusammensetzte, wurden etwa $1^1/_2$ Liter flüssigen Wasserstoffes benötigt. Wir sind Herrn Oberregierungsrat Dr. W. Meissner für die Überlassung von 42 Liter flüssigen Wasserstoffes aus dem Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu grösstem Danke verpflichtet.

Es sei noch erwähnt, dass bei Beschickung des Kondensationsraumes mit Stickstoff sich Temperaturen bis kurz unter 50° abs. erreichen liessen.

Ergebnisse der Messungen und Diskussion.

Da die Leerkapazität besonders bei den tiefsten Temperaturen einen sehr wesentlichen Teil der Gesamtkapazität ausmachte, wurde sie in allen Temperaturgebieten durch mehrfache Messungen sichergestellt. Es wurde selbstverständlich beim Auswechseln der Substanzen auf Verwendung möglichst konstanter und geringer Lotmengen geachtet.

Die Kapazität der Gasfüllung konnte bei den kleinen Fülldrucken gleich der eines idealen Gases angesetzt werden. Sie betrug im ungünstigsten Fall etwa 30 % der Gesamtkapazität.

Bei dem durch die Verhältnisse bedingten geringen Anteil der Kapazität der Substanz an der Gesamtkapazität litt natürlich die

[1]) K. Clusius und P. Harteck, Z. physikal. Ch. **134**, 243. 1928.

Messgenauigkeit erheblich. Um trotzdem noch zu zuverlässigen Angaben zu kommen, wurden die Messungen ausserordentlich gehäuft (allein beim Beryllium 150 Messpunkte). Da eine Aufführung aller dieser Punkte ohne Interesse ist, geben wir im folgenden nur die Figuren (aus denen ja auch die Streuung ersichtlich ist), ferner zur Übersicht einige Tabellen.

Beryllium. Beryllium wurde uns von der Firma Siemens & Halske freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen. Es war ein etwa 26 g schwerer zylindrischer Block von 99 % Reinheit. Es sei erwähnt, dass bei den tiefsten Temperaturen die Kapazität des Berylliums nur etwa 20 % der Gesamtkapazität betrug. In Tabelle 1 sind die der ausgeglichenen Kurve entnommenen Mittelwerte verzeichnet, wobei die eingeklammerten Zahlen interpolierte Werte bedeuten. Die C_v-Werte wurden nach der von NERNST angegebenen Formel $C_p - C_v = a\, C_p^2 T$ berechnet, wobei a aus den bekannten Daten der thermischen Ausdehnung und Kompressibilität bei Zimmertemperatur erhalten wurde.

Tabelle 1.

Atomwärme von Beryllium.

$T°$abs.	C_p(cal/Grad)	C_v(cal/Grad)	$T°$abs.	C_p(cal/Grad)	C_v(cal/Grad)
10	$0{\cdot}0006$	$0{\cdot}0006$	120	$0{\cdot}66_3$	$0{\cdot}66_2$
20	$0{\cdot}0037$	$0{\cdot}0037$	130	$0{\cdot}86_0$	$0{\cdot}85_9$
30	$0{\cdot}012$	$0{\cdot}012$	(160	$1{\cdot}48$	$1{\cdot}47)$
(40	$0{\cdot}026$	$0{\cdot}026)$	180	$1{\cdot}94$	$1{\cdot}93$
50	$0{\cdot}052$	$0{\cdot}052$	190	$2{\cdot}16$	$2{\cdot}15$
60	$0{\cdot}090$	$0{\cdot}090$	200	$2{\cdot}37$	$2{\cdot}36$
70	$0{\cdot}145$	$0{\cdot}145$	210	$2{\cdot}58$	$2{\cdot}57$
80	$0{\cdot}21_6$	$0{\cdot}21_7$	(240	$3{\cdot}1_8$	$3{\cdot}1_6)$
90	$0{\cdot}30_7$	$0{\cdot}30_7$	270	$3{\cdot}7_6$	$3{\cdot}7_2$
100	$0{\cdot}41_3$	$0{\cdot}41_3$	280	$3{\cdot}9_4$	$3{\cdot}8_9$
110	$0{\cdot}54_5$	$0{\cdot}54_4$	300	$4{\cdot}2_8$	$4{\cdot}2_3$

Ein Vergleich unserer Messungen ist möglich mit denen von RUHEMANN[1]) (71° bis 80° abs.) und LEWIS[2]) (von flüssiger Luft aufwärts). Die Übereinstimmung ist in beiden Fällen befriedigend.

Der Verlauf der Atomwärme lässt sich nicht mit einer charakteristischen Temperatur darstellen. Dies ist bei der hexagonalen Struktur und der nicht unbeträchtlichen Abweichung des Achsenverhältnisses $\frac{c}{a}$ (1·58) vom Werte für die dichteste Kugelpackung (1·633)

[1]) RUHEMANN, siehe Anm. 3, S. 273. [2]) E. J. LEWIS, Physic. Rev. (2) **34**, 1575. 1929.

verständlich. In Fig. 2 ist die Temperaturabhängigkeit der Θ-Werte dargestellt. Mit fallender Temperatur steigt Θ von etwa 800° bei Zimmertemperatur bis zu 1040° bei 40° abs. an, um dann wieder ziemlich steil bis auf 900° bei 20° abs. abzufallen. Diese Kurve ähnelt sehr den von KEESOM und Mitarbeitern[1]) für Silber und Zink angegebenen. Es ist zu erwähnen, dass entsprechend dem höheren Θ der Beginn des Abfalles beim Beryllium bei entsprechend höherer Temperatur liegt. Während also zunächst von 100° abs. an, das T^3-Gesetz in befriedigender Weise erfüllt ist, finden wir von 40° abwärts eine Abweichung der spezifischen Wärme nach höheren Werten zu. (Die 1 % Verunreinigungen in unserer Probe können zwar in dem Sinne einer scheinbaren Verkleinerung des Θ wirken, den gesamten Abfall können sie aber bei weitem nicht erklären). Dieser könnte der Grössen-

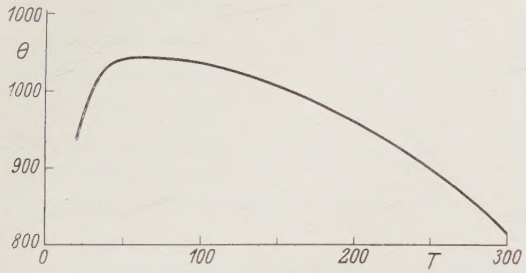

Fig. 2. Charakteristische Temperaturen von Beryllium.

ordnung nach durchaus auf den eingangs erwähnten Anteil der spezifischen Wärme des Elektronengases zurückzuführen sein. Da aber auch andere Ursachen[2]) zu einer derartigen Abweichung vom T^3-Gesetz führen können, fehlt uns eine sichere Grundlage für die Abtrennung des Elektronenanteiles, so dass wir die Beantwortung der ursprünglichen Fragestellung zunächst zurückstellen mussten.

Bisher noch nicht diskutiert wurde der Verlauf bei den tiefsten Temperaturen, wie er aus Fig. 3 ersichtlich ist. Das Auffälligste hieran ist die Anomalie bei ungefähr 11° abs. Wenn auch, wie aus der Figur ersichtlich, die Streuung der Messpunkte verhältnismässig gross ist,

[1]) W. H. KEESOM und J. N. VAN DEN ENDE, Leid. Comm. 219 b. W. H. KEESOM und J. A. KOK, Leid. Comm. 219 d. [2]) Nach EUCKEN und WERTH (Z. anorg. Ch. 188, 152. 1930) könnte die Vorbehandlung für solche Abweichungen verantwortlich zu machen sein. Ferner besteht zwischen polykristallinem Material und Einkristall nach einer freundlichen persönlichen Mitteilung von Herrn GIAUQUE gerade bei tiefen Temperaturen ein wesentlicher Unterschied.

so ist doch an der Realität dieses Maximums nicht zu zweifeln. Dass es sich hierbei nicht um einen mit der Messmethode oder mit der Apparatur zusammenhängenden Messfehler handelt, geht daraus hervor, dass sowohl die Leerkapazität als auch die anderen Substanzen in diesem Temperaturgebiet nichts Ungewöhnliches aufweisen. Es liegt natürlich nahe, daran zu denken, dass diese Anomalie mit dem Verhalten der Leitungselektronen im Zusammenhang steht. Es soll auch nicht unerwähnt bleiben, dass die Höhe der Anomalie (etwa 0·001 cal/Grad), wie auch ihr Gesamtwärmeinhalt (etwa 0·001 cal $= 0{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ RT) sehr ähnlich den entsprechenden Grössen der von Keesom und Mitarbeitern[1]) gefundenen Anomalie der spezifischen Wärme von Zinn und Thallium am Sprungpunkt der Supraleitfähigkeit ist. Jedenfalls beabsichtigen wir, Beryllium auch auf andere Eigenschaften hin in diesem Temperaturgebiet zu untersuchen.

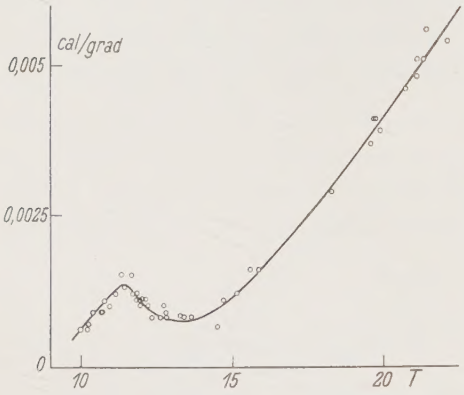

Fig. 3. Atomwärme von Beryllium.

2. Germanium. Germanium wurde uns von der Studien-Gesellschaft für elektrische Beleuchtung liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt, wofür wir Herrn Direktor Prof. Dr. Pirani zu grossem Danke verpflichtet sind. Wir erhielten es in Stücken von etwa 8 mm Durchmesser, an denen die Oktaederflächen leicht zu erkennen waren. Es standen 3·37 g zur Verfügung.

Der Verlauf der spezifischen Wärme ist in Fig. 4 wiedergegeben. Nach den Ergebnissen[2]) beim grauen Zinn, Silicium und Diamant wäre eine Anomalie mit einem Maximum zwischen 30° (Zinn) und 100° (Silicium) zu erwarten. In der Tat sehen wir einen ganz anomalen Verlauf in diesem Temperaturgebiet. Im Gegensatz zu dem „idealen" Verhalten der Anomalie bei den erwähnten Stoffen (Befolgen einer Schottky-Funktion) finden wir hier einen anderen Verlauf. Extra-

[1]) W. H. Keesom und J. N. van den Ende, Leid. Comm. 219 b. W. H. Keesom und J. H. Kok, Leid. Com. 221 e. W. H. Keesom und J. H. Kok, Physica 1. 1924. [2]) F. Simon, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 477. 1926.

poliert man die spezifische Wärme von 90° abwärts normal weiter bis zum absoluten Nullpunkt mit einem Θ von etwa 290° (in der Figur

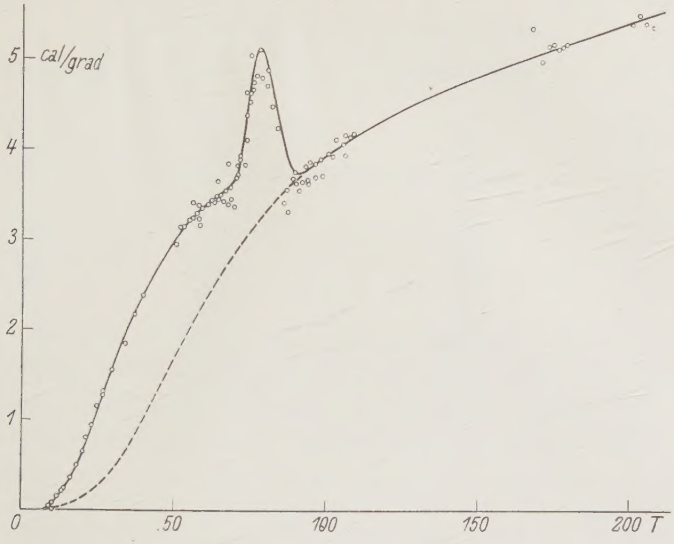

Fig. 4. Atomwärme von Germanium.

gestrichelt), so ergibt sich für die Anomalie der in Fig. 5 dargestellte Verlauf. Während zunächst die Anomalie einer SCHOTTKY-Funktion ähnlich beginnt, geht sie gegen Ende in einen dem Ammoniumchloridtypus ähnlichen Verlauf über. Der Energieinhalt der Gesamtanomalie beträgt 85 cal $= R \cdot 43°$.

Es sei noch erwähnt, dass nach den Messungen von W. MEISSNER und B. VOIGT[1]) der elektrische Widerstand bei 70° abs., also in der Nähe des zweiten Maximums der Anomalie, ein Minimum durchläuft. Weitere Messungen, insbesondere der Kristallstruktur und der thermischen Ausdehnung in diesem Gebiet sind in Aussicht genommen.

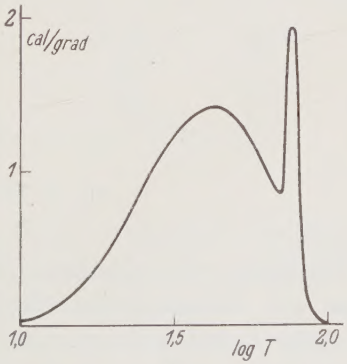

Fig. 5. Anomalie der Atomwärme des Germaniums.

[1]) W. MEISSNER und B. VOIGT, Ann. Physik **5**, 899. 1930.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht der Zahlenwerte.

Tabelle 2.

Atomwärme von Germanium.

$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)	$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)
10	0·09	80	$4·9_0$
20	0·63	90	$3·7_6$
30	1·63	100	$3·9_5$
40	$2·4_3$	110	$4·1_7$
50	$3·0_2$	(140	$4·7_0$)
60	$3·4_0$	170	$5·1_0$
70	$3·6_8$	180	$5·2_3$
75	$5·1_0$	200	$5·4_5$

3. Hafnium. Hafnium wurde uns ebenfalls von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung freundlichst zur Verfügung gestellt. Es wurden etwa 11 g in feingepulverter Form zur Messung benutzt. Der Verlauf der spezifischen Wärme ist in Fig. 6 dargestellt.

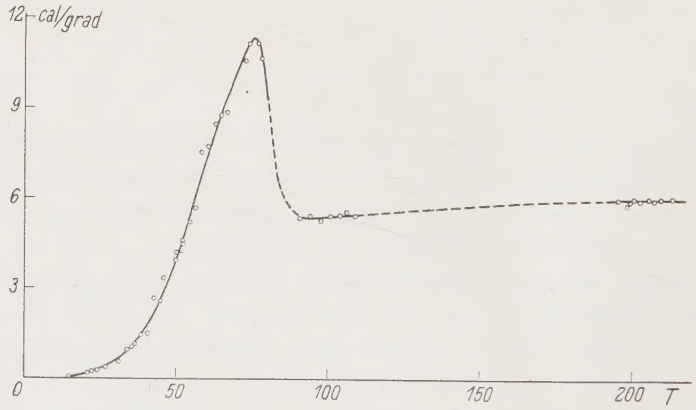

Fig. 6. Atomwärme von Hafnium.

Wir finden eine Anomalie mit einer scharfen Spitze bei 75°, die sehr an das Verhalten der spezifischen Wärme der Ferromagnetica am Curie-Punkt erinnert. Der Anstieg ist nicht so zusammengedrängt und spitz wie beim Ammoniumchloridtypus. Der Energieinhalt der Anomalie beträgt etwa 180 cal, ist also nicht weit entfernt vom Wert $R \times$ Temperatur des Maximums der spezifischen Wärme. Einige orientierende Versuche von Herrn Elgner über die magnetische Sus-

zeptibilität bei 20° und 70° abs. weisen jedenfalls auf ein nicht normales magnetisches Verhalten hin. Die Versuche, die vorzeitig abgebrochen werden mussten, sollen in kurzer Zeit wieder aufgenommen werden.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht der Zahlenwerte.

Tabelle 3.

Atomwärme von Hafnium.

$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)	$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)
13	0·035	(80	9·0)
20	0·13	90	$5·4_0$
30	0·60	100	$5·4_0$
40	$1·6_3$	110	$5·5_0$
50	$3·9_0$	(150	$5·8_0$
60	$7·2_5$	200	$6·0_0$
70	$10·_2$	210	$6·0_2$
75	$11·_3$		

4. Wollastonit. Schliesslich wurde auf Bitte von Herrn Eitel die spezifische Wärme von Wollastonit (β-$CaOSiO_2$) untersucht, die er für thermodynamische Rechnungen benötigte. Eine Diskussion dieser Ergebnisse findet sich bei H. Wagner[1]). Wir geben nachstehend eine Übersichtstabelle (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Molwärme von Wollastonit.

$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)	$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)	$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)
10	0·047	(60	$3·6_2$	110	$8·2_7$
20	0·20	70	$4·5_3$	120	$9·1_5$
30	0·84	80	$5·4_3$	(150	$11·_8$)
(40	1·75)	90	$6·4_1$	200	$16·_0$
(50	$2·6_9$)	100	$7·2_8$	210	$16·_7$

Zusammenfassung.

1. Die spezifischen Wärmen von Beryllium, Germanium und Hafnium werden zwischen 10° abs. und Zimmertemperatur gemessen. Alle drei Substanzen zeigen ein anomales Verhalten.

2. Beim Beryllium überlagert sich zwischen 10° und 14° abs. eine Anomalie mit einer maximalen Höhe der Grössenordnung des normalen Wertes der spezifischen Wärme bei dieser Temperatur.

---

[1]) H. Wagner, Z. anorg. Ch. **208**, 1. 1932.

3. Germanium zeigt ebenso wie graues Zinn, Silicium und Diamant eine Anomalie. Die Lage des Maximums ordnet sich in die obige Reihe ein. Die Anomalie unterscheidet sich jedoch von denen der obengenannten dadurch, dass sich bei ihrem Abfall nach höheren Temperaturen ein zweites, dem Ammoniumchloridtypus ähnliches Maximum überlagert.

4. Die spezifische Wärme des Hafniums zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die der ferromagnetischen Substanzen. Das Maximum liegt bei 75° abs.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1929 bis Mai 1931 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Simon, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse bei ihrer Durchführung. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein, habe ich für die Bereitwilligkeit zu danken, mit der er mir die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte.

Lebenslauf.

Ich, Silvia Cristescu, geb. Busuioc, rumänischer Staatsangehörigkeit, orthodoxer Religion, wurde am 24./11. Mai 1901 zu Pietrosani-Vlasca (Rumänien) geboren. Meine Ausbildung erhielt ich am Gymnasium "Scoala Centrale" zu Bukarest, das ich im September 1918 mit dem Reifezeugnis verliess. Vom September 1918 bis 1921 besuchte ich die Vorlesungen an der Bukarester Universität und erhielt das Lizentiaturdiplom in Physik und Chemie. Im Jahre 1923 machte ich meine Staatsexamina und wurde zur Oberlehrerin in Kronstadt ernannt, wo ich bis 1928 Dienst tat. Dann übersiedelte ich an die Universität Berlin und setzte hier meine Studien fort.

Ich habe die Vorlesungen und Übungen der folgenden Herren Professoren besucht: Bodenstein, Czerny, Kornfeld, Ladenburg, von Laue, Nernst, Planck, Pringsheim, Schrödinger, Simon, Wohl. Ihnen allen gilt mein aufrichtigster Dank.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.